



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 1 年 1 0 月 3 1 日  
Date of Application:

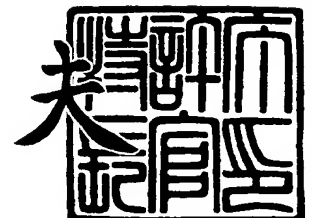
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 1 - 3 3 5 6 2 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 1 - 3 3 5 6 2 6 ]

出      願      人                      古河電気工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 2 2 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 A10474

【提出日】 平成13年10月31日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C03B 8/00  
C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 中村 肇宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 相曽 景一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 小相澤 久

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 八木 健

【特許出願人】

【識別番号】 000005290

【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 敏三

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016458

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類元素添加ガラスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石英系ガラス微粒子集合体に希土類元素成分および共添加成分を含有させ、乾燥後、酸化処理し、次いで脱水処理及び焼結処理することを特徴とする希土類元素添加ガラスの製造方法。

【請求項 2】 石英系ガラス原料から得られた石英系微粒子を堆積目標物に堆積させて得られた石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素含有溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分および共添加元素成分を含有させる希土類元素添加工程と、該希土類元素添加工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を乾燥させる乾燥工程と、該乾燥工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を脱水する脱水工程と、該脱水工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を焼結する焼結工程とを含む希土類元素添加ガラスの製造方法において、前記乾燥工程と前記脱水工程との間に、前記希土類元素添加工程により添加された希土類元素成分および／または共添加元素成分を酸化処理する酸化工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

【請求項 3】 前記酸化処理は、酸素含有雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から希土類元素成分および共添加元素成分が完全に酸化される温度まで緩やかに上昇する工程で行われることを特徴とする、請求項 1 記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

【請求項 4】 前記酸化処理の工程には、前記希土類元素添加工程により添加された希土類元素成分または共添加元素成分の少なくとも一方に含有される結晶水を除去する結晶水除去工程を含むことを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

【請求項 5】 前記結晶水除去工程は、酸素含有雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から実質的に結晶水が完全に除去される温度までに緩やかに上昇した後実質的に保持される工程であることを特徴とする、請求項 4 記載の希土類元素添加ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、主に光通信用の光増幅用部品等に用いられる希土類元素添加ガラスの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

情報化社会の発展により、通信情報量が飛躍的に増大する傾向にあり、光ファイバ通信における高速大容量化および長距離化は、必要かつ不可欠の課題となっている。

この長距離化へのアプローチとして、光ファイバのコア中にエルビウムイオンを添加したエルビウム添加光ファイバ（EDF）などの希土類添加光ファイバを用いることにより、光信号を光のまま増幅できる光ファイバ増幅器（OFA）が開発され、これらの技術の開発によって光ファイバ通信における高速大容量化および長距離化が急速に発展している。

また、その一方で、光通信における通信容量の拡大のために、異なる波長を持つ光信号を1本の光ファイバで伝送する波長分割多重光伝送（WDM）方式による通信の開発が盛んに行われており、このWDM方式を用いた光伝送システム（WDM光伝送システム）に前記OFAを適用することにより、さらなる通信容量の拡大および長距離伝送の実現化が期待される。

## 【0003】

前記OFAの代表例として、上記EDFを用いた光ファイバ増幅器（EDFA）があり、このEDFAを用い、例えばEDFAの利得帯域である波長1520nm～1620nmの範囲の波長を伝送帯域として上記WDM光伝送を行なうことが検討されている。

EDFAを用いてWDM光伝送を行う場合、EDFAの利得の波長依存性を極力小さくし、またEDFのエネルギー変換効率は極力高くする必要がある。これらの要求を実現するため、アルミニウムを共添加物として添加することが知られている。すなわち、希土類元素とアルミニウムを添加した光ファイバは、EDFAの増幅特性を向上させるものとして有望であるといえる。

## 【0004】

また、石英系ガラスに希土類元素とアルミニウムとを添加する方法については、たとえば特開平3-252320号公報に開示されているように、気相合成法により得られた石英ガラス微粒子集合体に塩化アルミニウムと塩化エルビウムを溶解したアルコール溶液を浸透させた後、不活性ガス雰囲気中において70～100℃に加熱することによりアルコールを除去して乾燥し、その後透明ガラス化する技術が知られている。

この希土類元素添加ガラスの製造方法の工程を説明する。

(1) まず、気相合成法によりアルミニウム酸化物を含む石英系ガラス微粒子集合体を形成する。

(2) 上記(1)で得られた集合体を希土類元素化合物の溶液に浸漬させる。

(3) 上記(2)の集合体に含まれた溶液中の溶媒成分を不活性ガス雰囲気中において70～100℃に加熱して乾燥させる。

(4) 上記(3)の集合体を高温で透明ガラス化する。

## 【0005】

しかし、特開平3-252320号公報に開示された技術は、不活性ガス雰囲気中において70～100℃に加熱することによりアルコールを除去して乾燥し、その後透明ガラス化することになる。しかし、不活性ガス雰囲気中における70～100℃の加熱では十分に結晶水を除去することができないため、その後の透明ガラス化時に急激に加熱することにより、結晶水や残留している溶媒成分、溶液に含まれた大気中の水分等が急激に蒸発することによって、ガラス微粒子集合体がダメージを受け、クラック発生の原因となっていた。また、ガラス化時の急激な加熱自体が集合体の乾燥時に発生した微細なクラックを拡大し、特にガラス化後の表面近傍のクラックを大きくするという問題があった。

また、溶液で投入した塩化アルミニウムなどの共添加物原料の量に対する最終的なガラス中のアルミニウムなどの共添加物の量の比である残留率を考えると、アルコール乾燥後に1000℃以上の高温に急激にさらすことによって、多くの共添加物原料は揮発してしまい、最終的な残留率は非常に低くなっていて、歩留まりの悪化を招いていた。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、クラックの発生を防ぎながら希土類元素または共添加物の少なくとも一方のガラス中の残留率を高くすることが可能な希土類元素添加ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、希土類元素ガラスの製造方法において、希土類元素成分及び／又は共添加元素成分を酸化する酸化工程を含有させることを特徴とする方法が提供される。

本発明によれば、

(1) 石英系ガラス微粒子集合体に希土類元素成分および共添加成分を含有させ、乾燥後、酸化処理し、次いで脱水処理及び焼結処理することを特徴とする希土類元素添加ガラスの製造方法、

(2) 石英系ガラス原料から得られた石英系微粒子を堆積目標物に堆積させて得られた石英系ガラス微粒子集合体を希土類元素含有溶液中に浸漬して該石英系ガラス微粒子集合体中に希土類元素成分および共添加元素成分を含有させる希土類元素添加工程と、該希土類元素添加工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を乾燥させる乾燥工程と、該乾燥工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を脱水する脱水工程と、該脱水工程を経た石英系ガラス微粒子集合体を焼結する焼結工程とを含む希土類元素添加ガラスの製造方法において、前記乾燥工程と前記脱水工程との間に、前記希土類元素添加工程により添加された希土類元素成分および／または共添加元素成分を酸化処理する酸化工程を含むことを特徴とする(1)項記載の希土類元素添加ガラスの製造方法、

(3) 前記酸化処理は、酸素含有雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から希土類元素成分および共添加元素成分が完全に酸化される温度まで緩やかに上昇する工程で行われることを特徴とする、(1)項記載の希土類元素添加ガラスの製造方法、

(4) 前記酸化処理の工程には、前記希土類元素添加工程により添加された希土

類元素成分または共添加元素成分の少なくとも一方に含有される結晶水を除去する結晶水除去工程を含むことを特徴とする、(1)、(2)又は(3)項に記載の希土類元素添加ガラスの製造方法、及び

(5) 前記結晶水除去工程は、酸素含有雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から実質的に結晶水が完全に除去される温度までに緩やかに上昇した後実質的に保持される工程であることを特徴とする、(4)項記載の希土類元素添加ガラスの製造方法が提供される。

これらの解決手段により、石英系ガラス微粒子集合体に添加された希土類元素成分および共添加物成分をほぼ完全に酸化して、希土類元素および共添加物の少なくとも一方の希土類元素添加ガラス中の残留率を高くすることが可能となる。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施態様の一例を説明する。

まず、この実施態様における希土類元素添加ガラスの製造方法の工程を説明する。

(1) まず、気相合成法により石英系ガラス微粒子集合体を形成する。ここで、ゲルマニウム酸化物、アルミニウム酸化物等を含む石英系ガラス微粒子集合体を形成してもよい。

(2) 上記(1)で得られた集合体を希土類元素化合物および共添加物元素化合物(塩化アルミニウム等)の溶液に浸漬させる。

(3) 上記(2)の集合体に含浸された溶液中の溶媒成分を乾燥除去する。

(4) 上記(3)の乾燥された集合体に含まれた希土類元素化合物および共添加物元素化合物を酸化する。

(5) 上記(4)の酸化処理された集合体を高温で脱水・焼結する。

本実施形態においては、上記(4)の酸化工程は、酸化含有雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から希土類元素成分および共添加元素成分が完全に酸化される温度まで緩やかに上昇する工程である。

本発明のこの実施態様の工程を図1に示した。



## 【0009】

ここで、温度が緩やかに上昇することは、乾燥工程終了後のガラス微粒子集合体に含まれる水分等によるクラックの発生を抑制する観点で必要であり、このときの温度変化率は1時間あたり好ましくは約+30～60℃であり、より好ましくは40～50℃である。

特にガラス微粒子集合体の加熱初期、具体的には室温付近から200～300℃の範囲までの加熱については、集合体の熱伝導が悪いことによる影響を最小限に抑えるため、できるだけ緩やかに、具体的には温度変化率が1時間あたり約+30～240℃となるように温度を上昇させることが望ましい。それ以降は比較的溫度変化率をたとえば1時間あたり約600℃程度まで高くしても差し支えない。

## 【0010】

酸化工程の温度の上限は、約1200℃である。温度を高くしすぎると、集合体の密度が必要以上に高くなり、次工程の脱水工程において脱水が効率よく行われないためである。酸化工程の酸化含有雰囲気とは、空气中、不活性ガスとO<sub>2</sub>の混合ガス、酸素ガスなどをいう。

また、酸化工程には、希土類元素添加工程により添加された希土類元素成分または共添加元素成分の少なくとも一方に含有される結晶水を除去する結晶水除去工程が含まれていることが望ましい。

この結晶水除去工程は、酸素雰囲気中で行われ、かつ雰囲気温度がほぼ常温から結晶水が完全に除去される温度まで緩やかに上昇するような工程であることが望ましい。この結晶水除去工程及び酸化工程の昇温パターンの例を図2に示した。

図2のグラフにおいて200℃以下が結晶水脱離処理域（酸素雰囲気）200℃から800～1000℃までが酸化処理域（酸素雰囲気）である。

なお、結晶水が完全に除去される温度とは、常温常圧において100℃以上であるが、共添加元素成分の気化温度以下で行うのが好ましい。例えば共添加元素成分として塩化アルミニウムを用いたときには、塩化アルミニウムの気化が発生する温度（常温常圧において約130℃）以下で行うことが望ましく、塩化アル

ミニウムの昇華点の温度（常温常圧において約 182℃）がその上限となる。

#### 【0011】

また、前記集合体は熱伝導が悪いので、特に結晶水除去工程においては、クラックの発生を防止するため、集合体の表面の温度と内部の温度とがほぼ同じになるように集合体の雰囲気温度を上昇させる必要がある。また、集合体の径方向のみならず長手方向でもほぼ同じ熱履歴となる必要がある。

そのために、加熱炉内の温度がほぼ一定となる部分ができるようにヒータ等の加熱手段を制御し、温度がほぼ一定となる部分に集合体を配置させ、集合体全体を徐々に加熱するかほぼ一定の温度に保持することが好ましい。

このときの温度変化率は、酸化工程における温度変化率よりも緩やかである必要があり、平均温度変化率が 1 時間あたり、約 +10～120℃程度であることが好ましく、より好ましくは約 10～60℃である。

#### 【0012】

本発明において酸化工程に用いる酸化処理装置は特に制限するものではないが、例えば図 3 に示す装置により行うことができる。

図中 1 は、酸化処理する石英系ガラス微粒子集合体を昇降する昇降軸、2 は上蓋、3 は希土類元素成分を含浸などによって含有させた石英微粒子集合体（スート）4 の把持部であり、5 は出発母材である。20 は前記石英微粒子集合体（スート）を加熱する加熱炉である。この加熱炉 20 は酸化処理炉本体 21 からなり、断熱材 22 とヒータ 23 により加熱される炉心管（石英）を有している。24a は炉心管の処理ガス（酸素含有ガス）導入部であり、24b は排気管である。

#### 【0013】

上記好ましい実施態様中、(1) の工程において、アルミニウム化合物の含有量は特に制限はないが、石英系ガラス微粒子集合体中、10 質量% 以下、好ましくは 1.5～8 質量% とする。

上記 (2) の工程において用いられる希土類元素化合物の例としては、 $\text{ErCl}_3$ 、 $\text{YbCl}_3$ 、 $\text{TmCl}_3$  などがあげられ、共添加物元素化合物の例としては、塩化アルミニウム、La、P などがあげられる。

上記 (3) の工程の溶媒成分を乾燥除去するとは加熱などの方法により行うこ

とができる。

上記(5)の酸化処理後の脱水・焼結工程において、脱水は、好ましくは1000℃以上であり、焼結は、例えばヘリウム雰囲気中で好ましくは1400～1700℃で行われる。

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 【0014】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

本実施形態の製造方法を実施した際の条件と結果を表1に示す。

#### 【0015】

【表1】

表1

	実施例	比較例
ガラス微粒子集合体の組成	実質的にSiO <sub>2</sub> のみ	
かさ密度	最終的に有効部となる箇所において約0.5g/cm <sup>3</sup> に均一化	
溶液の濃度 (エタノールに対して)	塩化エルビウム六水和物を約0.2wt% 塩化アルミニウム六水和物を約18wt%	
乾燥条件	ほぼ常温の清浄な窒素雰囲気中で乾燥	
酸化条件1 (結晶水除去工程)	常温から100℃まで約20℃/時で上昇させた後、約130℃まで約5℃/時で上昇させる	実施せず
酸化条件2 (結晶水除去工程以外)	結晶水除去工程に引き続いて、約130℃から約900℃まで約150℃/時で上昇させる	実施せず
脱水条件	約1000℃で約5時間	
焼結条件	約1350℃で約5時間	
エルビウム残率比(原子比) (従来例=1)	1.8～2.3	1
アルミニウム残率比(原子比) (従来例=1)	2.0～2.4	1

#### 【0016】

表1のとおり、実施例の製造方法では、比較例の製造方法と比較した場合、エルビウムの残率を約1.8～2.3倍、アルミニウムの残率を約2.0～2.4倍とすることが可能となった。

すなわち、ガラス微粒子集合体に同量のエルビウムおよびアルミニウムを添加したい場合には、溶液中のエルビウムおよびアルミニウムの濃度を低下させることで溶液の粘度を低下することが可能であるため、希土類元素添加工程の時間が

短縮され、さらに希土類元素成分および共添加物成分が均一に添加され、光学特性が優れた希土類元素添加ガラスを得ることができるという効果もあわせて得ることが可能である。

#### 【0017】

なお、本実施態様の範囲は上述の実施例に限らず、前述のような様々な態様をとりうる。

例えば、上記実施例ではガラス微粒子集合体を実質的に  $\text{SiO}_2$  のみの組成として実験を行ったが、この集合体には酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウムなどが添加されていてもよく、この場合でも本実施例と同様に、エルビウムおよびアルミニウムの残率を向上させることが可能である。

また、上記実施例では溶媒としてエタノールを用いたが、アルコール類やケトン類に限らず、純水、超純水でも差し支えない。

また、上記実施例では希土類元素としてエルビウムのみを用いているが、それ以外の希土類元素、例えばネオジム、イッテルビウム、ランタン、ツリウム等を用いてもよく、また2種類以上を同時に用いてもよい。一般に希土類元素の塩化物は上述の各溶媒に溶解しやすいので、上記実施例と同様の手法を用いても何ら差し支えない。

#### 【0018】

また、全ての添加物に結晶水が付いていない場合は、結晶水脱離工程を行う必要がない場合が生じるが、その場合でも集合体の雰囲気は室温から徐々に昇温したほうが、集合体に対するダメージを少なくする観点から好ましい。

また、上記実施例では各工程の温度条件を表1のように定めて実験したが、温度条件は表1の条件に限られない。たとえば結晶水除去工程においては、常温から  $100^\circ\text{C}$  以上かつ希土類元素成分または共添加物元素成分が気化しない範囲の温度まで上昇させた後ほぼ一定に保ってもよく、少なくとも結晶水除去工程においては、温度が  $100^\circ\text{C}$  以上で希土類元素成分または共添加物元素成分が気化しない範囲の温度以下となっていればよい。

#### 【0019】

また、酸化工程についても同様であり、脱水工程において脱水が効率よく行わ

れる範囲の温度条件で酸化を行うことが可能であれば問題はない。

また、結晶水除去工程および酸化工程を行う装置は、従来の脱水・焼結用の装置とほぼ同様のものを用いることが可能であり、ガラス微粒子集合体をその表面温度および内部温度をほぼ同じ温度になるように酸素雰囲気中で室温から温度を上昇させて加熱処理することが可能なものであれば問題はない。この場合、加熱炉の炉体からの汚染を防ぐために、石英やSiC等の耐熱材料を母材を包囲するように配置して、その中を酸素あるいは酸素を含む不活性ガスを供給するような手法を採用することが可能である。

#### 【0020】

##### 【発明の効果】

以上のとおり、本発明によれば、石英系ガラス微粒子集合体に添加された希土類元素および共添加物の少なくとも一方の希土類元素添加ガラス中の残留率を高くすることが可能となる。

また、ガラス微粒子集合体に希土類元素成分および共添加物成分を添加させる際の溶液中の希土類元素成分および共添加物成分の濃度を低下させることで溶液の粘度を低下することが可能であるため、希土類元素添加工程の時間が短縮され、さらに希土類元素成分および共添加物成分が均一に添加され、光学特性が優れた希土類元素添加ガラスを得ることが可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は本発明の好ましい実施態様を示す工程図。

##### 【図2】

図2は結晶水脱離、緩酸化工程の昇温パターンの例を示すグラフ。

##### 【図3】

図3は酸化処理装置の概略図。

##### 【符号の説明】

- 1 昇降軸（石英）
- 2 上蓋
- 3 把持部

4 石英微粒子集合体（スート）

5 出発母材

2 0 酸化処理炉

2 1 酸化処理炉本体

2 2 断熱材

2 3 ヒータ

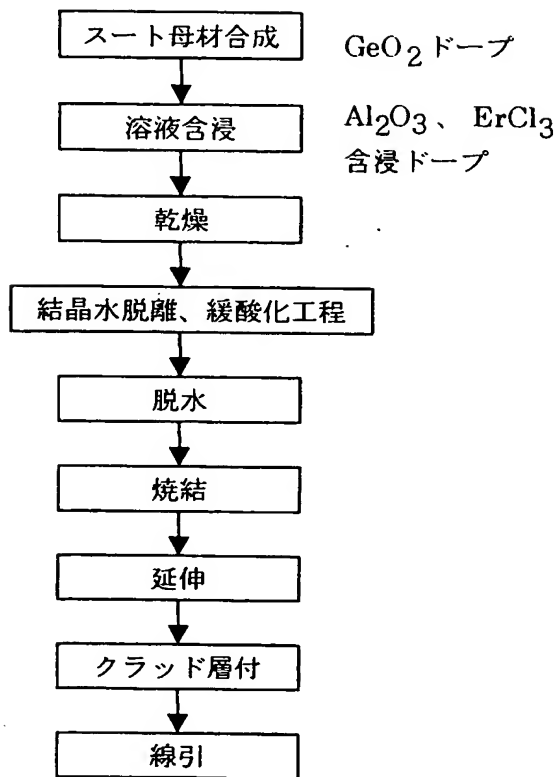
2 4 炉心管（石英）

2 4 a 炉心管ガス導入部

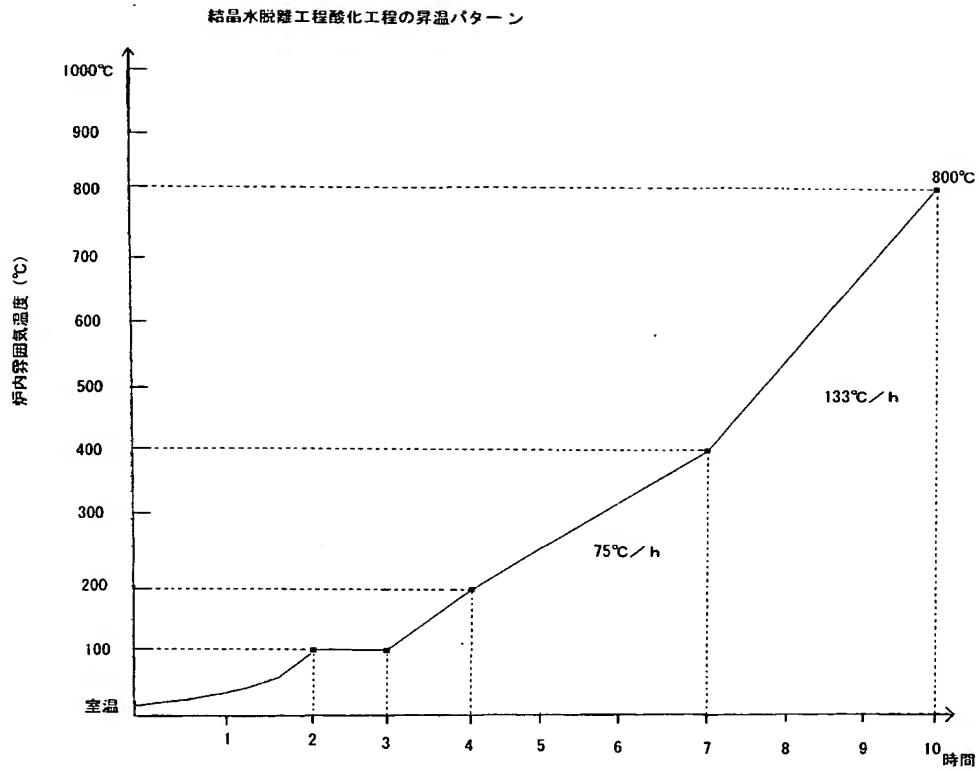
2 4 b 排気管

【書類名】 図面

【図 1】

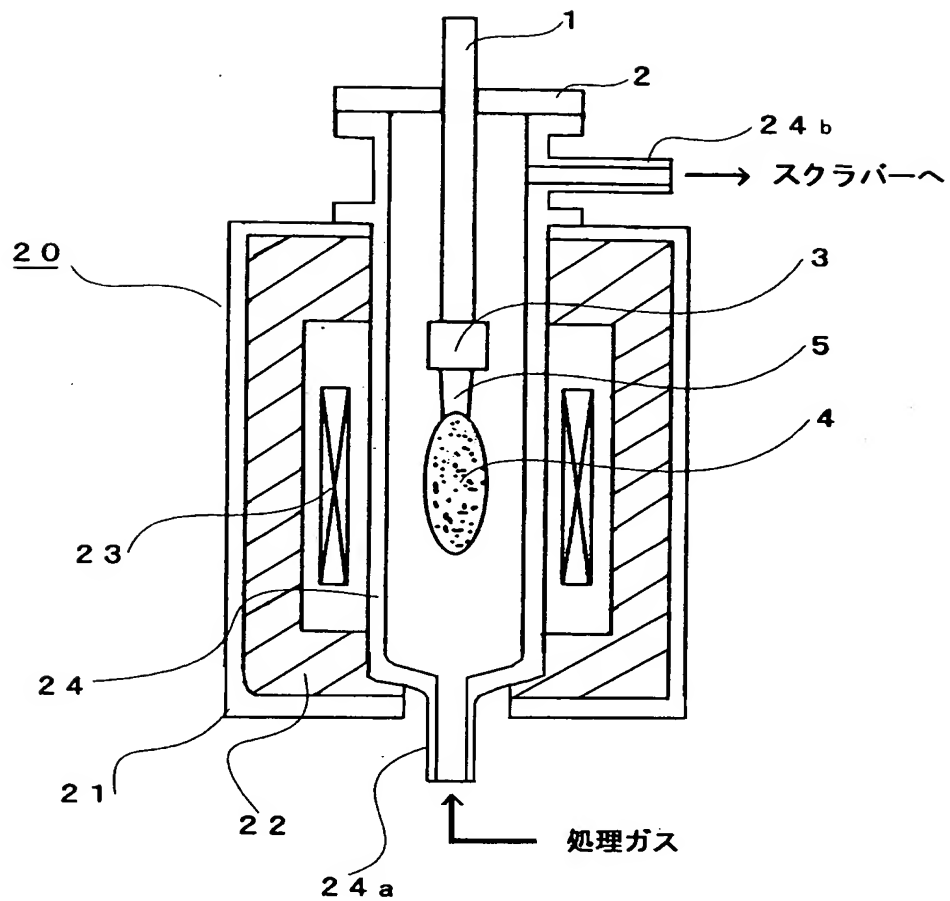


【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類元素または共添加物の少なくとも一方のガラス中の残留率を高くすることが可能な希土類元素添加ガラスの製造方法を提供する。

【解決手段】 石英ガラス微粒子集合体に希土類元素成分および共添加成分を含有させ、乾燥後、酸化処理し、次いで脱水処理及び焼結処理する希土類元素添加ガラスの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 3 3 5 6 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 9 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名 古河電気工業株式会社